WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM Internationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 6: (11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 95/23024 B01J 37/00 Αl (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 31. August 1995 (31.08.95)

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/DE95/00148

(22) Internationales Anmeldedatum: 6. Februar 1995 (06.02.95)

(81) Bestimmungsstaaten: JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

(30) Pric-itatsdaten:

P 44 06 431.4

28. Februar 1994 (28.02.94)

DΕ

(71) Anmeli er (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): ROBERT BGSCH GMBH [DE/DE]; Postfach 30 02 20, D-70442 Sturgart (DE).

(72) Erfinder; and

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): FRIESE, Karl-Hermann [DE/DE]; Strohgaeustrasse 13, D-71229 Leonberg (DE). WEBER, Lothar [DE/DE]; Kaiserslauterer Strasse 40, D-70499 Stuttgart (DE). GRUENWALD, Werner [DE/DE]; Roemerweg 8, D-70839 Gerlingen (DE).

Veröffentlicht

Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.

- (54) Title: METHOD OF MANUFACTURING POROUS COMPONENTS WITH A CATALYTIC ACTIONS
- (54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG PORÖSER TEILE MIT KATALYTISCHER FUNKTION

(57) Abstract

Ą

Described is a method of manufacturing porous, gas-permeable, catalytically active components (10) with internal surfaces (15) for the catalysis of chemical reactions. A carrier (12) is impregnated at the surface or in the main body of the carrier with catalytic material (13, 14), in particular a noble metal or a getter material such as an alkaline-earth oxide. The impregnated carrier (12) is then sintered with a ceramic substrate material, the carrier (12) being removed by evaporation. The catalytic material (13, 14) remains behind on the pore walls. A catalytically active protective layer (10) produced in this way is suitable for use in automobile exhaust-gas sensors.

(57) Zusammenfassung

Es wird ein Verfahren zur Herstellung poröser, gaspermeabler, katalytisch wirksamer Teile (10) mit inneren Oberflächen (15) zur Katalyse chemischer Reaktionen angegeben. Formprägende Mittel (12) werden auf ihrer Oberfläche oder in ihrem Volumen mit katalytischen Mitteln (12) insbesondere Edelmetallen oder Getterstoffen wie Erdalkalimetalloxiden vergütet. Die vergüteten formprägenden Mittel (12) werden zusammen mit dem Grundmaterial der Keramik gesintert, wobei die formprägenden Mittel (12) durch Abdampfen entfernt werden. Auf den Porenwänden bleiben die katalytischen Mittel (12) zurück. Eine derart gefertigte katalytisch wirksame Schutzschicht (10) wurde in Abgassensoren für die Automobiltechnik eingesetzt.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	GA	Gabon	MR	Mauretanien
AU	Australien	GB	Vereinigtes Königreich	MW	Malawi
BB	Barbados	GE	Georgien	NE	Niger
BE	Belgien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BG	Bulgarico	ΗU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BJ	Benin	Œ	Irland	PL	Polen
BR	Brasilien	П	Ijaljep	PT	Portugal
BY	Belarus	JP	Japan	RO	Rumanien
CA	Kanada	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
ÇG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SI	Slowenien
CI	Côte d'Ivoire	KZ	Kasachstan	SK	Slowakci
CM	Kamerun	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CN	China	LK	Sri Lanka	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	ТĴ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad and Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
ES	Spanien	MG	Madagaskar	US	Vereinigte Staaten von Amérika
FI	Finaland	ML	Mali	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MN	Mongolei	VN	Vietnam

Verfahren zur Herstellung poröser Teile mit katalytischer Funktion

Stand der Technik

5

10

15

20

25

30

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung poröser, gaspermeabler, katalytisch wirksamer Teile gemäß der Gattung des Hauptanspruches.

Aus der DE-OS 41 31 503 ist es bekannt, porōse, gaspermeable, keramische Teile, zum Beispiel dünne Schichten mit katalytischen Stoffen für Gassensoren herzustellen. Porōse Teile sind unter anderem Filter, Siebe, Fritten, Membranen, Schwämme und Kapillaren oder Kanâle aufweisende Körper. Als katalytisch aktive Stoffe sind Edelmetalle und/oder Edelmetallegierungen genannt. Die Verwendung von Oxiden neben Metallen in einem einzigen Keramikteil oder auch in aneinandergrenzenden räumlich Bereichen von Keramikteilen mit jeweils einem katalytischen Mittel sind beschrieben.

Bei der Sinterung von Mischungen katalytisch aktiver Stoffe mit Keramikpulvern werden die katalytischen Mittel großenteils von der Keramik vollumschlossen, wodurch ein hoher Materialverbrauch zur Erlangung ausreichender katalytischer Aktivität notwendig wird. Zur Einbringung katalytischer Stoffe in poröse keramische Teile durch Imprägnierung mit einer Salzlösung wird die Keramik mit Mitteln, die die Hohlraumform prägen und die Einstellung der Porosität erlauben, gesintert, imprägniert und erneut erbitzt. Eine gleichmäßige Verteilung der katalytischen

- 2 -

Mittel nach thermischer Entfernung der formbildenden Mittel auf der inneren Oberfläche des keramischen, permeablen Teils wird dabei nicht immer befriedigend erreicht. Nutzbare innenliegende Oberfläche des keramischen Teils liegt katalytisch unwirksam brach.

Üblicherweise werden Thermalruß, Graphit, Theobromin, Indigo, Indanthren, Polyethylen-Epoxid-Wachse und Picein als formprägende Mittel verwendet. Herzustellende Teile mit festgelegten Maßen und Formen schränken die Auswahl ein (EP-A 0 148 622).

Aufgabe der Erfindung ist es, unter Verwendung formbildender Mittel formtreue, poröse, permeable Teile auf innenliegenden Oberflächen mit gleichmäßig über diese innere Oberfläche verteilten katalytisch aktiven Mitteln zu beschichten. Formprägende Mittel, deren Oberfläche katalytische Mittel aufweisen und die sich für eine automatisierbare Herstellung eignen, sind ein weiterer Gegenstand der Erfindung.

20

25

5

10

15

Die Aufgabe der Erfindung wird durch das im Hauptanspruch gegebene Verfahren gelöst. Ein formbildendes Mittel, welches ein thermisch zersetzbarer, ausbrennbarer und/oder abdampfbarer Stoff ist, ermöglicht hierbei, auf den inneren Oberflächen des Teils katalytische Stoffe aufzubringen. Der somit festgelegte Bereich des katalytischen Mittels im Teil erhöht dessen wirksame Fläche zum Zweck der Katalyse.

Wegen der höheren katalytisch wirksamen Fläche kann der

Materialverbrauch des katalytischen Mittels und des
formprägenden Mittels bei gleicher katalytischer Wirksamkeit
verringert werden. Eine Verkleinerung des katalytisch

- 3 -

wirksamen Teils ist möglich und der Masserückgang des Teils erweitert den mobilen Einsatz. Durch die bessere Gleichverteilung des katalytischen Materials tritt eine deutliche Verbesserung der Lebensdauer des Teiles ein. Mit großen formprägenden Mitteln ist es möglich, zusammenhängende innere Oberflächenbereiche des Teils mit katalytischem Material zu bedecken. Hinsichtlich der Herstellung des Teils wird das Verfahren vereinfacht, indem keine Imprägnierung zur Einbringung des katalytischen Mittels mehr erforderlich ist, die eine thermische Nachbehandlung benötigt.

. 5

10

15

20

25

30

Werden zwei oder mehr verschiedene katalytische Mittel benutzt, so ist es möglich, unter Ausnutzung der Architektur eines formprägenden Mittels mit den katalytischen Mitteln einen Katalysator an den inneren Oberflächen des Teils aufzubauen, bei dem die katalytischen Mittel in einer festen räumlichen Beziehung zueinander stehen. Außerdem sind unterschiedliche Konzentrationsgradienten von Mischungen der katalytischen Mittel einstellbar. Es ist kein Problem mehr, einen aus mehreren Schichten aufgebauten Katalysator auf den inneren Oberflächen des Teils herzustellen.

Durch die in den Unteransprüchen angegebenen Merkmale entstehen weitere Vorteile.

Durch das Aufbringen der katalytisch wirksamen Mittel auf die Oberfläche der formprägenden Mittel können auf den inneren Oberflächen des Teils zusammenhängende Bereiche oder Muster mit katalytischem Material versehen werden.

Durch verschiedene katalytisch wirksame Mittel auf der Oberfläche der formprägenden Mittel ist es möglich

- 4 -

katalytische Mittel unterschiedlichen chemischen Reaktionsbedingungen anzupassen. Um zum Beispiel CO, HC, NC_X und O₂ in Automobilabgasen in das thermodynamische Gleichgewicht umzusetzen sind, vorzugsweise Rh-Katalysatoren bei tiefen, Pt-Katalysatoren bei hohen Temperaturen nebeneinander wirksam. Durch die erfindungsgemäße Beschichtung ist eine Trennung katalytischer Mittel möglich, die sich anderfalls mischen würden und dadurch ihre Wirkung einbüßen. Eine Legierungsbildung von Pt mit Rh kann so vermieden werden.

5

10

15

20

25

Insbesondere für den Fall, daß die Pulverkörner annähernd Kugelform aufweisen, wird ein besonders günstiges Verhältnis von Oberfläche:Volumen bei festem Porenradius für die Katalyse nutzbar. Ferner kann durch die Wahl der Abmessungen von formprägenden Mitteln und mit katalytischen Mitteln versehenen formprägenden Mitteln die Permeabilität des Teils mit bekannten Abmessungen gezielt eingestellt werden. Mit den erfindungsgemäßen Verfahrens ist es möglich, die katalytischen Mittel auf einfache Weise an die formprägenden Mittel zu binden.

Ein Zusatz von Theobromin zu Dickschichtpasten bzw. keramischen Formmassen der Grundsubstanz des Teils, der während des Sinterns sublimiert und definierte Hohlräume hinterläßt eignet sich vorzüglich für die automatisierte Siebdrucktechnik.

- 5 **-**

Zeichnung

5

Die Figur zeigt einen Schnitt durch ein poröses Teil mit katalytisch wirksamen Eschichtungen auf den Porenoberflächen.

Beschreibung der Ausführungsbeispiele

Figur 1 zeigt schematisch ein poröses Teil 10, das nach dem 10 erfindungsgemäßen Verfahren hergestellt ist. Der Kanal 16 ist aus aneinanderliegenden Poren 12 zusammengewachsen, deren innere Oberflächen 15 katalytische Mittel 13 umd/oder 14 aufweisen. Ferner ist eine isolierte, zum Beispiel kugelförmige, katalytisch unwirksame Pore 17 im Teil 10 15 dargestellt. Das poröse Teil 10 ist aus Zirkoniumdioxidkeramik, das katalytische Mittel 13 ist ein Getter- oder Fangstoff, vorzugsweise vom aus Oxiden, vorzugsweise von Erdalkalimetalloxiden, und das katalytische Mittel 14 ist ein Edelmetall, insbesondere Platin oder 20 Rhodium. Ein Gas 11, beispielsweise das Abgas einer Wärmekraftmaschine, strömt von der Oberfläche des permeablen Teils 10 in den Kanal 16 zur Rückseite des Teils 10 und tritt dort aus. Vereinzelt sind isoliert liegende Poren erkennbar.

Die formprägenden Mittel werden mit chemischen Fällprozessen, durch stromloses Abscheiden auf Pulverteilchen, durch Bedampfen von Pulverteilchen, durch laserinduzierte Zersetzung von Gasen auf Pulverteilchen oder im Wirbelbett mit Stäuben auf den Pulverteilchen mit katalytischen Mitteln 13, 14 beschichtet oder diese katalytischen Mittel werden ins Volumen des formprägenden Mittels eingebracht. Die Nachbehandlung einer katalytischen Platinschicht zur Erhöhung

- 6 -

der Haftfestigkeit auf Picein erfolgte vorteilhaft im Formiergasstrom bei 900 Grad Celsius, für Rhodium als katalytisches Mittel sind 1000 Grad Celsius vorteilhafter. Als Formiergas wurde eine Mischung von 10 Teilen Wasserstoff und 90 Teilen Stickstoff eingesetzt.

Zur Herstellung des Teils 15 werden Pulver, die den Stoff des Teils 10 bilden, mit Pulvern formprägender Mittel, die katalytische Mittel 13, 14 aufweisen, vereint, vorzugsweise gemischt, gerührt oder gesprüht und anschließend gesintert. Die Sintertemperatur der Mischung liegt zwischen 500 und 1600 Grad Celsius für Zirkoniumdioxidpulver mit Piceinpulver fester Korngröße von d = 4 Mikrometer. Die Schrumpfung des Teils 10 führt zu einem Durchmesser der Poren, der kleiner als der urprüngliche Korndurchmesser der formprägenden Mittel mit katalytischen Mitteln ist. Als formprägende Mittel werden vorzugsweise mit Platin vergütetes Picein, mit Rhodium vergütetes Theobromin oder bei größeren formprägenden Körnern Platin neben Rhodium eingesetzt. Es sind auch Körner mit teilweiser Beschichtung eines oder mehrerer katalytischer Mittel neben- oder aufeinander einsetzbar. Die unterschiedliche Teilchengröße und -form ist in Figur 1 sichtbar. Es ist als eine Abwandlung auch denkbar, Gettersubstanzen, zum Beispiel LiAlO2, anstelle von katalytisch aktiven Substanzen einzusetzen.

Beispiel 1

5

10

15

20

25

30

Zur Herstellung eines porösen Keramikteils 10 wird ein Thermalrußpulver mit einer Korngröße von 1 bis 150 Mikrometer Korndurchmesser mit einem Zirkoniumdioxidpulver, das bis zu 5 Gewichtsprozent Yttriumoxid enthält, mit einem organischen Binder und mit einem Weichmacher unter Zusatz eines

- 7 -

Lösungsmittels vermahlen. Nach dem Sintern bei 1600 Grad Celsius erhält man ein poröses Keramikteil. Alternativ werden Indigo, Picein, Polya hylenwachs oder Theobromin als formprägende Mittel angesetzt.

• 5

10

Beispiel 2

Zur Herstellung eines porösen Keramikteils 10 mit katalytisch wirksamen Substanzen wird ein Pulver wie in Beispiel 1 beschrieben eingesetzt, nachdem es vorausgehend mit Platin beschichtet worden ist. Das formprägende Mittel wird an seiner Oberfläche durch chemische Fällprozesse, insbesondere Reduktion von Metallsalzlösungen, die zur Abscheidung von katalytisch wirksamem Platin oder Rhodium führen, vergütet.

15 Beispiel 3

Die Korndurchmesser des Piceinpulvers, des Theobrominpulvers und des katalytisch unwirksamen formprägenden Pulvers werden zur Abstimmung an den Einsatzzweck unterschiedlich groß gewählt.

20

Beispiel 4

Eine Pulvermischung aus Theobrominpulver mit Platinoberflächenschicht und Zirkoniumdioxidpulver wird von einer Pulvermischung aus Piceinpulver mit

25 Rhodiumoberflächenschicht und Zirkoniumdioxidpulver überschichtet und gesintert.

Beispiel 5

Für die Herstellung eines rechteckigen Kanals von 100

Mikrometer Kanalhöhe wird eine 165 Mikrometer dicke und 165

Mikrometer breite Schicht aus Paste auf ein keramisches

Substrat gedruckt und durch die größer gewählten Maße die

- 8 -

Schrumpfung berücksichtigt. Die Paste wurde wie in Beispiel 1 und 2 beschrieben hergestellt, jedoch kein Zirkoniumdioxid und Yttriumoxid verwendet. Die erhaltene pastöse Masse wird mittels eines üblichen automatisierten Siebdruckverfahrens, zum Beispiel Tamponprint, auf ein keramisches Substrat aufgedruckt. Nach dem Aufbringen einer keramischen Abdeckschicht wird diese Abdeckschicht im Stickstoffstrom bei 900 Grad Celsius gefestigt. In einem anschließenden Brennschritt an Luft oder in oxidierender Atmosphäre werden die formprägenden Mittel rückstandsfrei ausgebrannt. Es folgt die Sinterung bei 1600 Grad Celsius.

5

10

15

20

25

Für die oben genannten Beispiele erwies es sich als vorteilhaft für die Porengröße höchstens den 0.2-fachen Wert der zu fertigenden Schichtdicke des Keramikteils zu wählen, was einem Anwendungsbereich von 2 bis 15 Mikrometern entsprach. Die Schichtdicke des aufgebrachten katalytisch wirksamen Materials auf den Formpräger war besonders vorteilhaft, wenn der Durchmesser der formprägenden Körner den zehnfachen Wert der Schichtdicke einer schichtförmigen katalytischen Substanz ausmachte. Durch die vorher mittels Sieben festlegbare Korngröße der formprägenden Mittel wird die Porosität des Teils 10 hinsichtlich Teildichte, Permeabilität und des Durchmessers der Poren festlegbar. Als formprägende Mittel für Keramikteile sind Staub, Suspensionen, Pasten, Granulat, Festteilchen oder vorgefertigte Volumenteile zur Keramikteilherstellung verwendbar.

- 9 -

Ansprüche

25

- 1. Verfahren zur Herstellung poröser, gaspermeabler, katalytisch wirksamer Teile (10) mit inneren Oberflächen (15) zur Katalyse chemischer Reaktionen von oder mit Gasen (11) oder als Getter (13), mit formprägenden Mitteln (12) für die innere Oberfläche (15), welche am gefertigten Teil (10) entfernt sind, dadurch gekennzeichnet, daß die formprägenden Mittel (12) katalytische Mittel (13, 14) aufweisen, welche nach dem Ausbrennen und/oder Abdampfen der formprägenden Mittel (12) in den Poren des Teils (10) verbleiben.
 - Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß formprägende Mittel auf ihrer Oberfläche mit einem katalytisch wirksamen Mittel (13, 14) beschichtet sind, welches nach der thermischen Entfernung der formprägenden Mittel auf innenliegende Oberflächen (15) der fertigen Teile
 (10) gelangt.
 - 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das eingesetzte einzelne formprägende Mittel verschiedene katalytische Mittel (13, 14) auf der Oberfläche (15) aufweist.
 - 4. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, gekennzeichnet durch die Verwendung einer Mischung von formprägenden Körnern (12), die unterschiedliche Katalysatorsubstanzen (13, 14), insbesondere Pt und/oder Rh aufweisen.

- 10 -

5. Verfahren nach Anspruch I, dadurch gekennzeichnet, daß als formprägendes Mittel ein Pulver mit im wesentlichen kugelförmigen Körnern eingesetzt wird, deren mittlerer Korndurchmesser kleiner als das 0,2-fache kleinste Maß eines schichtförmigen Teils (10) ist.

5

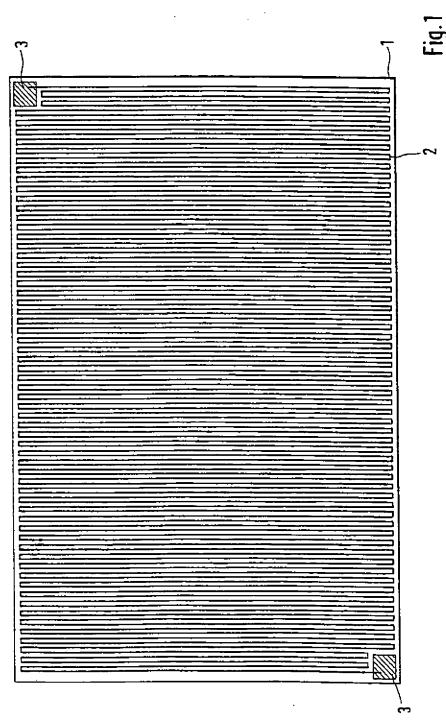
10

15

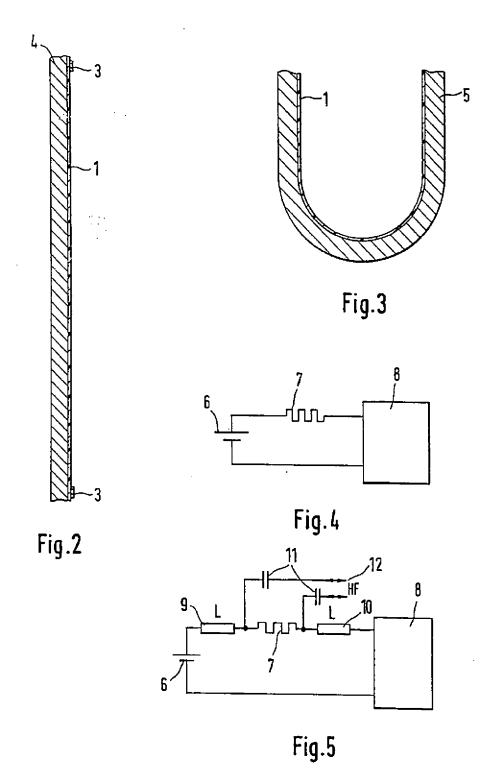
20

- 6. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das katalytische Mittel (13, 14) als Schicht auf dem formbildenden Korn aufgebracht wird, wobei die Schichtdicke höchstens das 0,1-fache der Korndurchmesser ist.
- 7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß das formprägende Mittel ein Pulver ist, dessen Körner durch chemische Fällung oder stromlose Abscheidung oder Bedampfung aus der Gasphase beschichtet werden.
- 8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die katalytische Beschichtung (13, 14) auf den formbildenden Körnern einer thermischen Nachbehandlung (Sintern) unterzogen werden zur Erhöhung der Haftfestigkeit der Beschichtung.
- 9. Formprägende Mittel für das Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß Pulver aus Picein, Thermalruß, Theobromin, Indigo, Polyethylen oder Mischungen dieser Stoffe eingesetzt werden.
- 10. Katalytische Mittel für das Verfahren nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch die Verwendung von aktiven Metallen oder Legierungen, insbesondere von Rh, Pd und Pt, und/oder Gettermaterialen aus Erdalkalioxiden oder gemischten Oxiden MINIIIO2, wobei M, N Metalle sind, insbesondere LiAlO2, sind.

1/2



NOT TO BE TAKEN INTO CONSIDERATION FOR THE PURPOSES OF INTENATIONAL PROCESSING



NOT TO BE TAKEN INTO CONSIDERATION FOR THE PURPOSES OF INTERNATIONAL PROCESSING

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/DE 95/00148

	<u> </u>	1				
J ·	ASSIFICATION OF SUBJECT MATTER					
Int.Cl. 6 B01J37/00						
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC						
B. FIEI	LDS SEARCHED		· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·			
Minimum d	ocumentation searched (classification system followed by	y classification symbols)				
Int.C	1.6 B01J					
Documentat	tion searched other than minimum documentation to the s	extent that such documents are included in th	ie fields searched			
·						
			<u> </u>			
Electronic d	ata base consulted during the international search (name	of data base and, where practicable, search t	erms used)			
<u>-</u>						
c pocu	MENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT					
Category	Citation of document, with indication, where a	ppropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.			
Χ	GB-A1 110 852 (VARTA AG) 24 A	pril 1968	1,2,4, 7-10			
,	see the whole document		7-10			
A	DE-A-41 31 503 (ROBERT BOSCH 1993	GMBH) 01 April	1-10			
	cited in the application see the whole document					
Α	EP-A-O 444 495 (DEGUSSA AG) 4	September	1-4,9,10			
	see the whole document					
А	DE-A-42 15 481 (SIEMENS AG) 1 1993	8 November	1			
A	DE-A-22 10 438 (SIEMENS AG) 1973	06 September	1,2			
	see claims 1-11; figures 1-4					
Ì		·				
Further documents are listed in the continuation of Box C. X See patent family annex.						
Special categories of cited documents: "I" Later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention						
"E" earlier document but published on or after the international filling date. "X" document of particular relevance: the claimed invention cannot be						
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is crited to establish the publication date of another citation or other						
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be						
means combined with one or more other such documents, such combination						
P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed **E* document member of the same patent family						
Date of the actual completion of the international search Date of mailing of the international search report						
15 June 1995 (15.06.95) 21 June 1995 (21.06.95)						
Name and m	nailing address of the ISA/	Authorized officer	-			
Europe	an Patent Office					
Facsimile N	o.	Telephone No.				

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No. PCT/DE 95/00148

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim N
A	EP-A-O 148 622 (NGK INSULATORS) 17 July 1985 cited in the application	1-10
	្នំ ក្នុង នៅស្រីសាសា	
		19
-	-	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

Int ional Application No PCT/DE 95/00148

Patent document			Patent family	
cited in search report	date	member(s)		Publication date
GB-A-1110852		CA-A-	939196	01-01-74
		CH-A-	451885	
		DE-A-	1966501	16 - 11-72
		DE-A-	1930482	02-01-70
		FR-A-	2010987	20-02-70
		FR-A-	1451664	05-12-66
		GB-A-	1280822	05-07-72
		NL-A-	6909180	17-12-69
		US-A-	3481789	02-12-69
		US-A-	3556458	19-01-71
DE-A-4131503	01-04-93	AU-A-	2481592	27-04-93
		WO-A-	9306472	01-04-93
		EP-A-	0604468	06-07-94
		JP-T-	6510854	01-12-94
EP-A-444495	04-09-91	DE-A- ·	4006346	05-09-91
		DE-D-	59100311	30-09-93
		ES-T-	2026437	01-01-94
		JP-A-	6142527	24-05-94
		US-A-	5139993	18-08-92
DE-A-4215481	18-11-93	NONE		
DE-A-2210438	06-09-73	BE-A-	795941	27-08-73
		CA-A-	1034563	11-07-78
		FR-A,B	2174960	19-10-73
		GB-A-	1402206	06-08-75
			48103611	26-12-73
		NL-A-	7301719	06-09-73
		SE-B-	395837	29-08-77
EP-A-148622	17-07-85	JP→C-	1729917	29-01-93
		JP-B-	4017386	25-03-92
			60135756	19-07-85
		DE-A-	3475227	22-12-88
		US-A-	4610741	09-09-86

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Int ionales Aktenzeichen
PCT/DE 95/00148

		ı	101700 33700140
IPK 6	SIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES B01J37/00		
-	nternationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen K	Llassifikation und der IP	K
	ERCHBERTE GEBIETE rter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymb		
IPK 6	B01J		
Recherchie	rte aber meht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, s	oweit diese unter die rec	herchierten Gebiete fällen
Während d	er internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (N	Name der Datenbank u	nd evil. verwendete Suchbegriffe)
C. ALS W	ESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN	·	
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angal	be der in Betracht komm	nenden Teile Betr. Anspruch Nr.
Х	GB-A-1 110 852 (VARTA AG) 24.Apri siehe das ganze Dokument	il 1968	1,2,4, 7-10
A	DE-A-41 31 503 (ROBERT BOSCH GMBH 1993 in der Anmeldung erwähnt siehe das ganze Dokument	H) 1.April	1-10
A	EP-A-O 444 495 (DEGUSSA AG) 4.Sep 1991 siehe das ganze Dokument	otember	1-4,9,10
A	DE-A-42 15 481 (SIEMENS AG) 18.No 1993	ovember	1
		-/	·
X Weit	tere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu ehmen	X Siehe Anhang	Patentfamilie
A Veröff aber n "E" älteres Anme "L" Veröffi schein andere soll og ausgef "O" Veröffi cinen "P" Veröffi dem b	enlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, incht als hesonders bedeutsam anzuschen ist. Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Idedatum veröffenlicht worden ist entlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erent zu lassen, oder durch die das Veröffenlichungsdatum einer ein im Recherchenbericht genannten Veröffenlichung belegt werden der die aus einem anderen hesonderen Grund angegeben ist (wie führt) entlichung, die sieh auf eine mündliche Offenbarung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezicht entlichung, die vor dem internationalen Anneldedatum, aher nach eanspruchten Prioritätsdatum veröffendlicht worden ist	oder dem Prioritäts Anmeldung nieht k Erfindung zugrund Theorie angegeben "X" Veröffentlichung vo kann allein aufgrun erfinderischer Tätig "Y" Veröffentlichung vo kann nicht als auf e werden, wenn die N Veröffentlichungen diese Verbindung fi "&" Veröffentlichung, d	on besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf keit beruhend betrachtet werden in besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindungfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen dieser Kategone in Verbindung gebracht wird und die einen Fachmann naheliegend ist ie Mitglied derselben Patentamilie ist
	Ahschlusses der internationalen Recherche 5.Juni 1995	Absendedatum des	internationalen Recherchenberichts
Name und	Postanschriß der Internationale Recherchenhehörde Europäisches Palentamt, P.B. 581B Patentlaan 2 NL - 2280 11V Rijswijk	Bevollmächtigter B	ediensteler
	Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 cpo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Cubas A	dcaraz, J

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Int Jonales Aktenzeichen
PCT/DE 95/00148

Calledon	ALC NUTSER WITH A STATE OF THE	95/00148		
Kategone*	mg) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht komme	enden Trile	Betr. Anspruch Nr.	
	- The state of the		bee. Auspiden 141.	
4	DE-A-22 10 438 (SIEMENS AG) 6.September 1973		1,2	
[siehe Ansprüche 1-11; Abbildungen 1-4			
A	EP-A-O 148 622 (NGK INSULATORS) 17.Juli 1985 in der Anmeldung erwähnt		1-10	
	The deli rimerating er wallit			
	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·			
	·			
.				

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

int inales Aktenzeichen
PCT/DE 95/00148

		FCI/DE 93/00146		
Im Recherchenbericht geführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung	
GB-A-1110852		CA-A- 939196 CH-A- 451885 DE-A- 1966501 DE-A- 1930482 FR-A- 2010987 FR-A- 1451664 GB-A- 1280822 NL-A- 6909180 US-A- 3481789 US-A- 3556458	01-01-74 16-11-72 02-01-70 20-02-70 05-12-66 05-07-72 17-12-69 02-12-69 19-01-71	
DE-A-4131503	01-04-93	AU-A- 2481592 WO-A- 9306472 EP-A- 0604468 JP-T- 6510854	27-04-93 01-04-93 06-07-94 01-12-94	
EP-A-444495	04-09-91	DE-A- 4006346 DE-D- 59100311 ES-T- 2026437 JP-A- 6142527 US-A- 5139993	05-09-91 30-09-93 01-01-94 24-05-94 18-08-92	
DE-A-4215481	18-11-93	KEINE		
DE-A-2210438	06-09-73	BE-A- 795941 CA-A- 1034563 FR-A,B 2174960 GB-A- 1402206 JP-A- 48103611 NL-A- 7301719 SE-B- 395837	27-08-73 11-07-78 19-10-73 06-08-75 26-12-73 06-09-73 29-08-77	
EP-A-148622	17-07-85	JP-C- 1729917 JP-B- 4017386 JP-A- 60135756 DE-A- 3475227 US-A- 4610741	29-01-93 25-03-92 19-07-85 22-12-88 09-09-86	